

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-262457

⑬ Int. Cl.

H 01 L 29/28
C 08 F 22/12
H 01 L 29/74
29/78
29/91

識別記号

庁内整理番号

6835-5F

U-7376-5F

8422-5F

G-7638-5F

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 高分子LB膜電気素子

⑯ 特 願 昭61-104900

⑰ 出 願 昭61(1986)5月9日

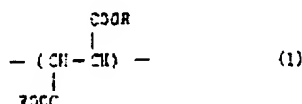
⑱ 発 明 者	重 原 淳 幸	和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑱ 発 明 者	山 田 英	和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑱ 発 明 者	原 正 彦	和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑱ 発 明 者	仲 浜 秀 斉	小金井市中町2丁目24番16号 東京農工大学工学部内
⑱ 発 明 者	宮 田 清 蔵	小金井市中町2丁目24番16号 東京農工大学工学部内
⑱ 発 明 者	村 田 敬 重	茨城県新治郡桜村梅園2丁目24番5号
⑲ 出 願 人	日本油脂株式会社	東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
⑲ 出 願 人	理 化 学 研 究 所	和光市広沢2番1号

明 細 書

1. 発明の名称 高分子LB膜電気素子

2. 特許請求の範囲

一般式(1)で示されるポリフマレート系、水と混和しない有機溶剤の0.1-1 mg/mlの濃度の溶液とし、それを清浄な水平面上に静かに展開して有機溶剤を蒸散させて表面圧1 dyne/cm以下の気体膜を形成させ、それに水平面方向に圧力を加えて表面圧10-30 dyne/cmに引伸して得られる単分子膜を形成せしめ、または水平付着法により導電性または半導体基板上に累積してなる高分子LB膜上に、導電性ないし半導体電極を設置してなる高分子LB膜電気素子およびその製造方法。



但し式(1)において、Rは、次のa)-d)のいずれかより選ばれる基である。

a)炭素数3以上30以下の枝分かれ炭化水素基で

あり、フマレートエステルから数えたとき3つ目の炭素より内側に1つ目の枝分かれ点を持ち、同様にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの炭素数が3以下である炭化水素基。

b)第一アミド、第二アミド、ヒドロキシ、チオール等の基性水素を含まず、かつN、O、P、Sより選ばれるヘテロ原子をふくんでおり、水素を除く構成原子数が3以上30以下の枝分かれ炭化水素系基であり、フマレートエステルから数えたとき構成原子数3以内に1つ目の枝分かれ点を持ち、同様にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの構成原子数が3以下である炭化水素系基。

c)トリフロロメチル、ペンタフロロエチル、ヘptaフロロ-n-プロピル、あるいはd)の炭化水素基の水素の一部ないし全部がフッ素に置き換わった基より選ばれるフッ素系炭化水素基。

d)ヒドロキシ基を含まず、構成原子数、枝分かれの極性がb)と同様であるシロキサン系炭化水素基。

BEST AVAILABLE COPY

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は導電性ないし半導体薄膜上に形成された、厚さ10Å以上の平滑かつ均質な有機絶縁性（超）薄膜上に導電性ないし半導体電極を設置してなる高分子シリコン電気素子に関する。

〔従来の技術〕

バリスタ、タイリスタ、ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオード、トランジスタ、それらを積層してなる（S I）等は、基本的にM I M（Metal/Insulator/Metal：金属/絶縁体/金属）、M I S（Metal/Insulator/Semiconductor：金属/絶縁体/半導体）、M S（Metal/Semiconductor：金属/半導体＝ショットキー素子）、S I S（Semiconductor/Insulator/Semiconductor）、等の構造に分類される。このうち、層を必要とするM I M、M I S、M S M素子に関しては、通常アルミニウムやベリリウム等の基板やシリコン基板表面を強く酸化して金属酸化物ないしS i O₂絶縁層を形成させ、しかるのちに対向電極を

設ける手法がとられている。しかしながらこの手法は上記以外の金属ないし半導体薄膜には適用できず、特に化合物半導体を含めたS i以外の半導体を用いた場合は、ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオード、電界効果トランジスタ、等の応用範囲の広いM I S型素子への適用ができない。従って有機の絶縁性（超）薄膜を1層に用いることができれば、すべての組み合わせを達成できるはずである。その際、用いる絶縁性（超）薄膜は50Å以下、好ましくは20Å以下の膜厚であり、かつ平滑かつ均質であることが要求される。

分子配向の揃った、平滑かつ均質な有機絶縁性の作成法の一つにラングミュア・ブロッジェット法（以下LB法）がある。LB法は、有機分子を好ましくは水と混和しない有機溶媒の希薄溶液とし、それを清浄な水平面上に展開して、溶媒が蒸散した後に残る気体膜を平面方向に圧縮して分子が密にパッキングされた固体膜を形成させ、しかる後に固体基板を水平面と垂直方向に上下することにより固体基板表面に固体膜を移し取り、累積させ

る方法を言い、この過程で形成された薄膜上の（超）薄膜をLB膜と称する（例えば、文献 K. S. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., 55, 1007 (1935) を参照）。これに対し、固体膜表面に基板が水平に覆するように上下して累積する水平付着法も開発され（文献 K. Fukuda 他, J. Colloid Interface Sci., 54, 430 (1976)）、現在では水平付着法による基板上の（超）薄膜もLB膜と呼ばれている。LB膜の利点は、分子オーダーの超薄膜から、電層を繰り返しせば任意の厚みの薄膜まで作成でき、かつ分子配向の揃った平滑・均質な膜であることにある。従ってLB膜は、〔発明の効果〕に後述するように種々のエレクトロニクス用材料として期待され、実数15以上の直線移動性ないしそのアルカリ金属塩、カドミウム塩のLB膜化は広く検討されて来た（例えば、福田清成、中原弘道（分冊執筆）、化学誌41「分子集合体」923-104, 1993、及びその文献）。しかしながら、これら脂溶性ないしその金属塩のLB膜は力率強度、耐熱性等に乏しく実用に供せられない。そこで重合性脂溶性

をLB膜化してから重合処理を施すか、あるいは水面上で重合してからLB膜化する手法が考案されたが（文献、同上）、後者手法では重合時に膜のひきつりやクラックの形成が著しく、水面LB重合法では重合条件の設定が難しく、かつ重合後、水平付着法による基板への移し取りが極めて難しくなる。従って、力率強度、耐熱性等に優れた高分子のLB膜が可能になれば、その実用に与える波及効果は極めて大きいと考えられる。

一般に、柔軟・弾性高分子はいかなる希薄溶液に於いても糸まり状の集合状態を有しており、水面状に展開したときに気体膜状態が取れないのでLB化に適さない。例外的にポリブチナドのLB膜が報告されているが（文献、J. H. McNeair 他, Symposium on VLSI Technology, Digest of Tech. Papers, 82 (1991)）、それらは例えばクロロフォルム/トリクロロ酢酸/メタノール、等の希薄な多成分溶液にしか溶けず、かつ溶解性を保つための必須成分であるトリクロロ酢酸が基板として用いる金属の表面を腐食させる可能性があり、

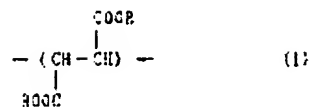
やはり上述の素子を作製するための材料として適さない。

【発明の目的】

従って本発明の目的は、力学強度、耐熱性、等に優れる式(1)のポリフマレートの高分子シB膜を1層とする高分子シB膜電気素子およびその製造法を提供することである。

【発明の構成】

本発明は、一般式(1)で示されるポリフマレートを、水と混和しない有機溶剤の0.1-3 ag/mlの濃度の溶液とし、それを清浄な水平面上に静かに展開して有機溶剤を蒸散させて表面圧1 dyne/cm以下の気体膜を形成させ、それに水平面方向に圧力を加えて表面圧10-30 dyne/cmに制御して得られる単分子固体膜を垂直浸せき法または水平竹着法により固体基板上に累積してなる高分子シB膜を1層とする高分子シB膜電気素子およびその製造方法に関する。



但し式(1)において、Rは、次のa)-d)のいずれかより選ばれる基である。

a)炭素数3以上30以下の枝分かれ炭化水素基であり、フマレートエステルから数えたとき3つ目の炭素より内側に1つ目の枝分かれ点を持ち、同位にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの炭素数が3以下である炭化水素基。

b)第一アミド、第二アミド、ヒドロキシ、チオール等の易動性水素を含まず、かつN、O、P、Sより選ばれるヘテロ原子をふくんでおり、水素を除く構成原子数が3以上30以下の枝分かれ炭化水素基であり、フマレートエステルから数えたとき構成原子数3以内に1つ目の枝分かれ点を持ち、同位にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの構成原子数が3以下である炭化水素基。

c)トリフロロメチル、ペンタフロロエチル、ヘプタフロロ-n-プロピル、あるいはd)の炭化水素基

の水素の一部ないし全部がフッ素に置き換わった基より選ばれるフッ素系炭化水素基。

d)ヒドロキシ基を含まず、構成原子数、枝分かれの様子がb)と同様であるシロキサン系炭化水素基。

本発明に用いられるポリフマレートは、大塚らにより開発された方法(文献、T. Otsu et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 725 (1981))に基づき合成され、それらは参考例にて詳述する。

これらポリフマレートはガラス転移温度 T_g が20 $^{\circ}\text{C}$ 以上(分解)であり、汎用の有機溶媒、例えばクロロフォルム、二酸化エチレン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、などに易溶である。ポリフマレートをこれらの有機溶媒の希薄溶液とし、水面上に展開して溶媒を蒸散させると、各々の分子が互いに相互作用していない気体状態が得られる。これは本発明で用いられるポリフマレートが剛直な硬鎖を有し、分子形態が棒状であるため、糸まり状の集合体にならないからである。水面上への展開に際しては、ポリフマレート溶液の濃度および溶媒種に注意を払う必要がある。

濃厚溶液ないし水と混和する溶媒の溶液を用いると単なる水面展開膜になりやすく、その場合、膜の分子配向、表面平滑度、均質性、等を制御できないばかりでなく、分子オーダーの例えば30Å内外の超薄膜は調整すべくもない。従って、水と混和しない溶媒、例えばクロロフォルム、二酸化エチレン、ベンゼン、等を選ぶ必要があり、その蒸散速度から雲み、クロロフォルムが最も好ましい。また、展開する溶液の濃度は10 ag/ml以下である必要があり、好ましくは0.1-3 ag/mlの範囲である。溶媒種と濃度の選択は作業温度によっても若干変化する必要があり、高温になる程高沸点溶剤、例えばベンゼンや二酸化エチレン等が選択され、またより希薄な溶液にすべきである。但し通常の作業温度、10-35 $^{\circ}\text{C}$ の範囲では先に述べた「クロロフォルム-10 ag/ml以下」の条件で一併である。なお、脂肪族(およびその金属塩)のシB膜では、そのゾル-ゲル転移温度 T_c (固体膜から液晶状態への転移)が低いため概ね25 $^{\circ}\text{C}$ 以下で作業する必要があるが、本発明の高分子シB膜では T_g が20

20°C以上であるため、70-80°Cに至る高い温度で
もしB化が可能である特長を有する。従って、生
産条件の選択幅が広いだけでなく、このような
高温でしか溶解しない機能分子との混合溶液から
混合しB膜を形成させることもできる。

以上のようにして得られた気体膜に対し、水平
方向から表面圧を加え、10-30 dyne/cmに保つと固
体膜状態になる。どの程度の表面圧に設定するか
は用いるポリマレートの種類に依存し、あらか
じめ表面圧-面積(F/A)等価曲線を求めておき、
その固体膜相に相当するF/A曲線の鋭い立ち上がり
部分の表面圧に設定する。これに関しては実施
例をもって詳述する。次に、この固体膜を垂直浸
せき法または水平付着法により基板表面に移し取
るとしB膜が形成される。垂直浸せき法では、基
板の引き上げ・押し下げ同時に異相されるのでY
膜が形成され、水平付着法ではZ膜となる。但し、
脂肪族のように非対称な鎖状分子と異なり、この
ポリマレートは剛直・円筒状鎖状高分子であり、
X、Y、Z膜の区別がなくいずれにしても同じ形式

のしB膜となる。なお、例えばポリ(ジイソプ
ロピル)マレートの場合、分子模型から計算さ
れる円筒の直径は10Å程度と見られるが、しB
膜の厚み測定から計算される1層当たりの厚さは
10-11 Åであり、従ってこのしB膜および水面と
のラングミュア膜は、平面上に円筒が横にパッキ
ングされた分子配向状態を取っていることがわか
る。通常の脂肪族ないしその金属塩のしB膜は、
Teおよび溶解性によりしB化が可能な鎖長の下限
が従来数にして16(これ以下では水相に溶解して
ミセルを形成する)、数値にして20Å程度であ
る。しかし本発明のポリマレートをを用いれば、
トンネル効果が発現され、上述の電子が成立する
10Å程度の単層膜を容易に得ることができる。

垂直浸せき法においては、基板の上下動の速度
が形成されるしB膜の特性に大きく影響し、脂肪
酸等では0.5-1 aa/min以下の速度で溶解しないと
膜欠陥が多くなる。しかし本発明のポリマレ
ートのしB化では、10 aa/minの極めて大きな基板
移動速度であっても十分異相可能である。例えば

ポリ(ジイソプロピル)マレートを10aa/min
で10層累積して400倍の高分干渉光干渉顕微鏡を用
いて写真撮影し、1000倍に引き伸ばして観察した
結果では少なくとも0.05μm以上の大きさの膜欠
陥は認められない。一方、同条件で累積したアラ
キニ酸カドミウム塩のしB膜は、1-5μmに及ぶ
大きな膜欠陥がいたるところに見うけられる。こ
のように本発明のしB膜は10 aa/min以下の基板
移動速度であれば異相可能であるが、安全性を考
み5 aa/min以下、好ましくは操作性を合わせると
2-3 aa/minが適当である。水平付着法においては、
水面上の固体膜と基板が接する瞬間の基板移動速
度が5 aa/min以下、好ましくは1-3 aa/minに制御
すべきである。

垂直浸せき法においては、強親水的材料、例え
ばポリビニルアルコールやポリアクリルアミドな
どの素材、及びテフロン系材料を除き、殆ど全て
の金属、プラスチック、セラミックスを基板素
材として用いることができる。また、水平付着法
においてはテフロン上にも積層可能である。但し、

基板表面の平滑度には影響されるが、肉眼観察で
研磨痕跡が認められない程度のミラー表面であれ
ば十分である。電子を形成する場合に基板として
時に有用かつ累積し易いものを例示すると、Al、
Si、Ge、Ni、Fe、Co、Cu、Pt、Au、希土類金属、
金属酸化物及び金属酸化物半導体、例えば、 SiO_2
、 NiO 、 SnO_2 、 In_2O_3 、インジウムスズオキサ
ス(以下ITOオキサと略)、酸化スズオキサ
ス(以下オキサと略)など、化合物半導体、例えば、
ガリウムヒ素、ガリウムリン、インジウムリンな
ど、カルコゲン系、例えばセレン化亜鉛、硫化亜
鉛などの遷移金属セレン化物、硫化物など、 VO_2
系カルコゲニド、 VO_2 系カルコゲニドなど、ポリ
カーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポ
リエチレン、ポリアコビレン、等であるが、これ
らのみに限定されるものではない。

このようにして得た基板上のしB膜に、さらに
導電性ないし半導体電極を適宜な方法、例えば真
空蒸着、高周波スパッタリング、イオンビームス
パッタリング、分子線エビタキシー、等の技法に

より設ければ、本発明の目的とする高分子LB膜電気素子が得られる。

〔発明の効果〕

本発明の高分子LB膜電気素子は、力学強度、耐熱性、耐湿性、耐光性、透明性、絶縁性に優れた10ÅオーダーのポリマレートLB膜を1層として採用しているため、MとSのすべての材料系に適用可能であり、次のように利用される。

- 1)MIM(Metal/Insulator/Metal)型素子、即ち、パリスタ、サイリスタ、など。
- 2)MIS型素子、即ち、ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオード(LED)、など。
- 3)SIS(p-Semiconductor/Insulator/n-Semiconductor)型素子、即ち、ダイオード、フォトダイオード、発光ダイオード(LED)、など。

〔実施例の説明〕

次に実施例をもって本発明を詳述するが、それに先立ち、本発明に使用されるポリマレートの作成法及びポリマレートLB膜の作製法を参考

例をもって記述する。

参考例1.

ジイソプロピルマレートをガラスアンブル中に1.0gとり、ラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g添加し、次にアンブル内を真空置換および脱気をくり返した後密封し、40°Cで48時間増殖重合を行ない、重合後内容物をベンゼンに溶解し、大量のメタノールに投入してポリマーを沈降させ、ろ別し十分メタノール洗浄を行なった後、減圧乾燥して目的のポリ(ジイソプロピルマレート)(以下PDIPPと略)を得た。

参考例2.

ジターシャリブチルマレートをガラスアンブル中に1.0gとり、ベンゼン10mlを加え、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルペルオキシド0.2gを添加し、次にアンブル内を真空置換および脱気をくり返した後密封し、60°Cで10時間増殖重合を行なった。重合後の処理は、参考例1と同様に行なって目的のポリ(ジターシ

ャリブチルマレート)(以下PDIBFと略)を得た。

参考例3.

ジシクロヘキシルマレートをガラスアンブル中に1.0gとり、ラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g添加し、次にアンブル内を真空置換および脱気をくり返した後密封し、60°Cで10時間増殖重合を行なった。重合後の処理は、参考例1と同様に行なって目的のポリ(ジシクロヘキシルマレート)(以下PDCHFと略)を得た。

参考例4.

内面積20X20cm、深さ3cmのテフロン製トラフに純水を2.5cmの深さになるように入れ、部屋全体の温度を20°Cに設定する。濃度1mg/mlのPDIPPのクロロフォルム溶液を150μl水面上に静かに展開し、溶液を蒸発させる。水面に半分差し込まれるように設置されたNo.4の粗さの2.5X5cmのろ紙の置きを量ることにより表面圧を検知しながら、水面上に設置された長さ20cmのテフ

ロン製浮子を2mm/minの速度で平行移動させて水面を狭くして行き、表面積と表面圧を観測することにより第一区(μ)に示すP-A曲線を求めた。これによりPDIPPは表面圧15-25dyne/cmの範囲で固体膜を形成することがわかる。厚さ1.1nm、面積2.5X5cmの汚浄なITOネサガラス(表面抵抗10Ω/cm)を、水面に対して垂直に2.0mm/minの速度で上下させ、表面圧が常に20dyne/cmとなるようにテフロン浮子を移動させながら垂直浸漬法により1及び20層累積した。このLB膜を400倍の微分干渉光学顕微鏡で写真撮影し、1000倍程度に引き伸ばして観察した結果からは、いずれも少なくとも0.05μm以上の大きさの膜欠陥は認められなかった。また、表面電圧計により20層累積したLB膜について求めた全膜厚は210Åであり、これより1層当たりの厚さは10.5Åと計算される。

このLB膜を乾燥アルゴン雰囲気下120°Cで12時間置いた後、再び顕微鏡観察、および膜厚測定を行なったが、なんらの変化も認められなかつ

た。

実施例 1.

参考例 4 の PDIPF の 20 層累積した L B 膜に対向電極として Al を約 400 Å の厚さに蒸着し、ITO 及び Al 層を伝導度測定装置に接続して直流 2 端子法 1 V で伝導度を測定したところ、アルゴン雰囲気下 20°C で 10^{-13} S/cm 以下であることがわかった。更に、5°C ずつ昇温し、その温度に 12 時間放置した後同様の測定をおこなったところ、160°C に至るも絶縁特性になんら変化は認められなかった。また、1 層積層したときの ITO/PDIPF-LB 膜/Al の三層構造はサイリスタに相当し、サイリスタに特有な第 2 図に示す電流-電圧 (I-V) 特性を示した。

参考例 5.

参考例 4 と同様の方法で、但しアラキンを PDIPF の代わりに用い、水相中に 4 mM の過渡になるように酸化カドミウムを入れて、表面圧を 15 dyne

μm 以上の膜欠陥は認められなかった。

この LB 膜を乾燥アルゴン雰囲気下、100°C で 12 時間置いた後、再び顕微鏡観察、および膜厚測定を行なったが、なんらの変化も認められなかった。

実施例 2.

参考例 6 のようにして PDcBF を 20 層累積した L B 膜に参考例 5 と同様に対向電極を設けて伝導度測定を行なった結果、20°C で 10^{-13} S/cm 以下の良好な絶縁性を示し、昇温実験では 160°C に至るも絶縁特性になんら変化は認められなかった。また、1 層累積した場合の ITO/PDcBF-LB 膜/Al の三層構造はサイリスタに相当し、サイリスタに特有な I-V 特性を示した。

参考例 7.

参考例 4 と同様に、但し PDIPF の代わりに PDcR F の 1 mg/ml クロロフォルム溶液を用いて F A 曲線求め、その結果を第一図 (c) に示した。次

/cm に従って ITO 基板の上にアラキンをカドミウム 20 層累積した L B 膜を作成した。アラキンをカドミウム 20 層累積した L B 膜の全膜厚は 220 Å である。この L B 膜上に対向電極として Al を約 400 Å の厚さに蒸着し、ITO 及び Al 層を伝導度測定装置に接続して直流 2 端子法 1 V で伝導度を測定したところ、アルゴン雰囲気下 20°C で 10^{-13} S/cm 以下であることがわかった。更に、5°C ずつ昇温し、その温度に 12 時間放置した後同様の測定をおこなったところ、45-50°C の間で絶縁破壊が始まることを確かめた。

参考例 6.

参考例 4 と同様に、但し PDIPF の代わりに PDcB F の 1 mg/ml クロロフォルム溶液を用いて F A 曲線求め、その結果を第一図 (b) に示した。次に表面圧 20 dyne/cm で 1 及び 20 層累積した L B 膜を作成した。全膜厚は 220 Å であり、一層当たりの膜厚は 11 Å に相当する。実施例 1 と同様に微分干渉顕微鏡観察を行なった結果、少なくとも 0.05

に表面圧 20 dyne/cm で 20 層累積した L B 膜を作成した。全膜厚は 220 Å であり、一層当たりの膜厚は 11 Å に相当する。実施例 1 と同様に微分干渉顕微鏡観察を行なった結果、少なくとも 0.05 μm 以上の膜欠陥は認められなかった。

この L B 膜を乾燥アルゴン雰囲気下、100°C で 12 時間置いた後、再び顕微鏡観察、および膜厚測定を行なったが、なんらの変化も認められなかった。

実施例 3.

参考例 7 の L B 膜に実施例 1 と同様に対向電極を設けて伝導度測定を行なった結果、20°C で 10^{-13} S/cm 以下の良好な絶縁性を示し、昇温実験では 160°C に至るも絶縁特性になんら変化は認められなかった。また、積層数が 1 のこの ITO/PDcBF-LB 膜/Al の三層構造はサイリスタに相当し、サイリスタに特有な I-V 特性を示した。

実施例 4-1 2

参考例4と同様に、但し第一表に示す各条件でポリマシートのLB膜を作成した。参考例4と同様に分光干渉顕微鏡観察を行なった結果、少なくとも0.05 μ m以上の膜欠陥は認められなかった。

このLB膜を乾燥アルゴン雰囲気下、160°Cで12時間置いた後、再び顕微鏡観察、および膜厚測定を行なったが、なんらの変化も認められなかった。また、実施例1と同様に対向電極を設けて電流-電圧測定を行なった結果、第一表に示す特性を示し、昇温実験では160°Cに至るもこの特性になんら変化は認められなかった。

実施例13

基板にGaPを用いた他は参考例4と同様にして、PIIPFを1層積層したLB膜を作成した。対向電極として実施例1と同様にAlを約200Åの厚さに蒸着し、電流-電圧特性を測定した。その結果良好な整流効果が認められ、このI-SI/PIIPF-LB膜/Alの三層構造がMIS型の素子として働くことが確かめられた。また、この素子に、0.4 μ W/cm²の

白色光を照射すると第三図(b)のようになり、光電変換能を有することがわかった。

実施例14

基板に(GaP)_{0.9}-As_{0.1}を用いた他は実施例13と同様にLB化を行ない、PIIPFが1層積層したのを実施例13と同様に対向電極を設けた。この素子に、直流電位5Vをあたえると赤色に発光し、発光ダイオード、エレクトロルミネッセントディスプレイ等に応用可能であることがわかった。

4. 図面の簡単な説明

第1図 (a) 参考例4に記載のFDIPFの

20°Cにおける表面圧-面積曲線

(b) 参考例5に記載のPDtBFの

20°Cにおける表面圧-面積曲線

(c) 参考例6に記載のPDcHFの

20°Cにおける表面圧-面積曲線

第2図 実施例1に記載のサイリスタの20°Cにおける電流-電圧特性

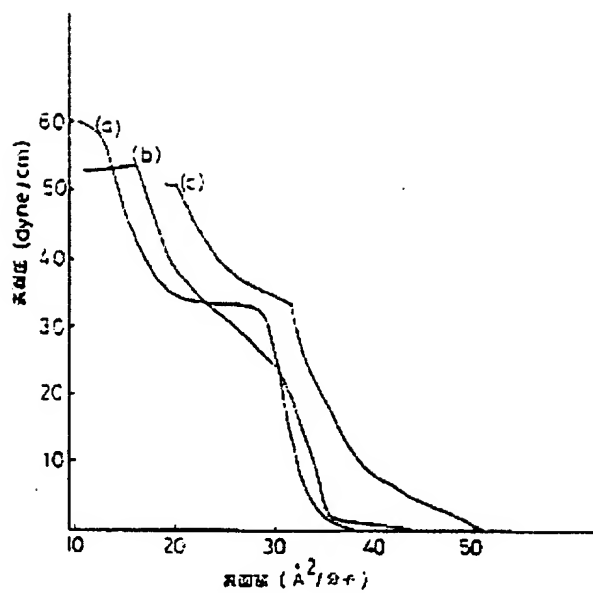
第3図 実施例14に記載のMIS型素子の

(a) 暗下における電流-電圧特性

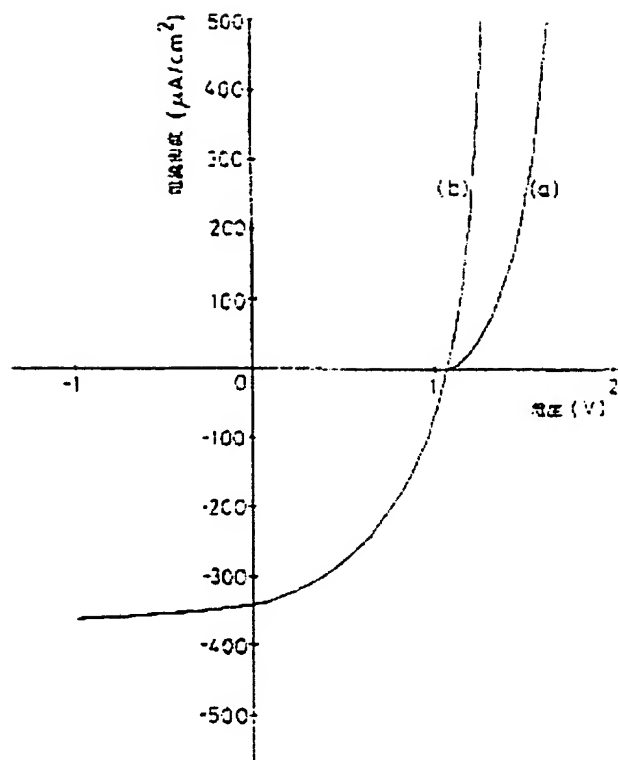
(b) 明下(白色光 0.4 μ W/cm²)における電流-電圧特性

第一表

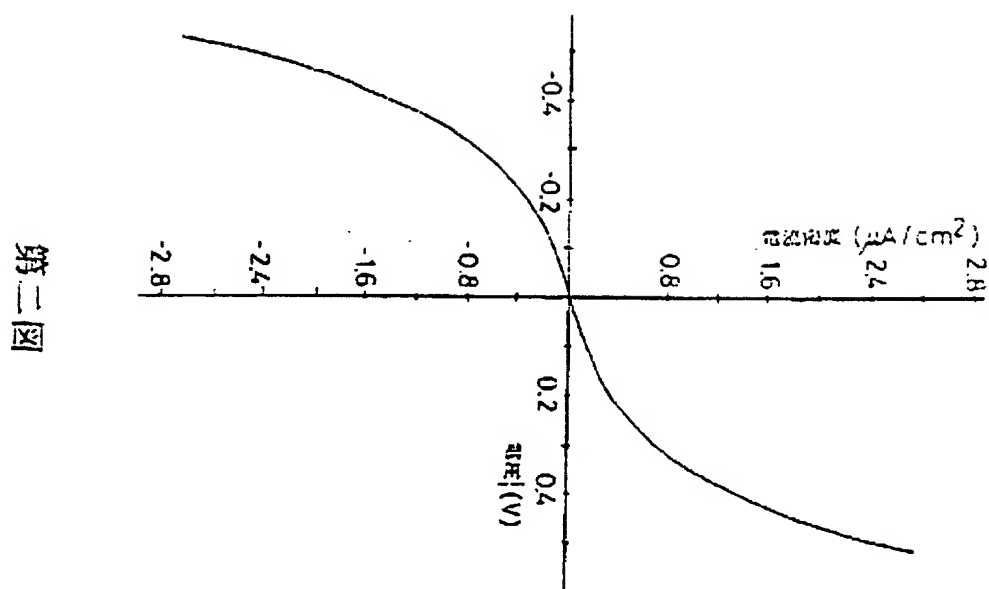
実施例	膜厚 (Å)	基板	対向電極	対向電極 作成法	素子の型	整流比
4	10	ITO	Al	真空蒸着	MIM	
5	11	I-Si	Al	真空蒸着	MIS	7.5 $\times 10^3$
6	11	p-Si	a-Si	膜 貼	SIS	
7	20	Pt	Al	真空蒸着	MIM	4.7 $\times 10^3$
8	10	GaP	Al	真空蒸着	MIS	1.3 $\times 10^3$
9	10	InP	Al	真空蒸着	MIS	2.2 $\times 10^3$
10	10	GaAs	In	真空蒸着	MIS	3.7 $\times 10^3$
11	22	SnO ₂	Al	真空蒸着	MIS	9.6 $\times 10^3$
12	11	NiO	Al	真空蒸着	MIS	1.8 $\times 10^3$



第一圖



第三圖



第二圖

手続補正書(方式)

昭和61年8月8日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許第104900号

2. 発明の名称

高分子シス膜電気素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(434) 日本油曜株式会社

代表者 小川 照次

4. 補正命令の日付(発送日)

昭和61年7月2日(昭和61年7月29日)

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり

手続補正書(口述)

昭和62年7月27日

特許庁長官 小川 照次 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許第104900号

2. 発明の名称

高分子シス膜電気素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(434) 日本油曜株式会社

代表者 岡本 甲子男

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、および発明の簡単な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり改める。

4. 図面の簡単な説明

第1又は第2分子シス膜の表面圧と表面積との関係を示す図である。

(a) 参考例4に記載のPD:PPの20℃における表面圧-表面積曲線

(b) 参考例5に記載のPD:PPの20℃における表面圧-表面積曲線

(c) 参考例6に記載のPD:PPの20℃における表面圧-表面積曲線

第2図は実施例1に記載のナイリスの20℃における電流-電圧特性図である。

第3図は実施例14に記載のMIS型素子の電流-電圧特性図である。

(a) 暗下における電流-電圧特性

(b) 明下(白色光0.4mW/cm²)における電流-電圧特性

(2) 明細書24頁10行の後に下記の文章を追加する。

「実施例15～20

参考例1に準じた方法で下記に示すポリマーを合成し、参考例4の方法に従って高分子シス膜を作成し、さらに実施例1の方法に準じて対向電極を設けて電流-電圧特性を測定した。第一表にこれらの電気素子の構成および電気特性を示した。

実施例15 ポリ(2-シアノエチル-イソプロピルマレート)

実施例16 ポリ(ジオシジル-イソプロピルマレート)

実施例17 ポリ(ジエチルホスホノメチル-イソプロピルマレート)

実施例18 ポリ(2-メチルチオエチル-イソプロピルマレート)

実施例19 ポリ(2-パーフルオロオクタナル-エチル-イソプロピルマレート)

実施例20 ポリ(3-トリメチルシリル-イソプロピルマレート)

ヤシツリルプロピル-インプロピ
ルフォーマレート

30 版

第一表

実施例	膜厚 (Å)	基 板	対向電極	対向電極 作成法	異子の型	感度比
4	10	ITO	Al	真空蒸着	MIM	3.2×10^2
5	11	p-Si	Al	真空蒸着	MIS	7.5×10^2
6	11	p-Si	n-Si	接 触	SIS	2.5×10^2
7	20	Pt	Al	真空蒸着	MIM	4.7×10^2
8	10	GaP	Al	真空蒸着	MIS	1.3×10^3
9	10	InP	Al	真空蒸着	MIS	2.2×10^3
10	10	GaAs	In	真空蒸着	MIS	3.7×10^3
11	22	SnO ₂	Al	真空蒸着	MIS	9.6×10^2
12	11	NiO	Al	真空蒸着	MIS	1.8×10^3
13	11	ITO	Al	真空蒸着	MIS	5.3×10^2
14	11	ITO	Al	真空蒸着	MIS	6.7×10^2
15	12	ITO	Al	真空蒸着	MIS	1.0×10^3
16	12	ITO	Al	真空蒸着	MIS	3.7×10^2
17	15	ITO	Al	真空蒸着	MIS	4.8×10^2
20	14	ITO	Al	真空蒸着	MIS	1.7×10^3

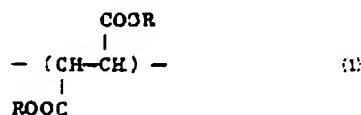
(3) 明細書28頁を削除する。

目の位置より内側に1つ目の枝分かれ点を得、
同様にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの
炭素数が3以下である炭化水素基。

- b) 第一アミド、第二アミド、ヒドロキシ、チオール等の易動性水素を含まず、かつN、O、P、Sより選ばれるヘテロ原子をふくんでおり、水素を除く構成原子数が3以上30以下の枝分かれ炭化水素系基であり、フォーマレートエステルから数えたとき構成原子数3以内に1つ目の枝分かれ点を得、同様にある枝分かれ点から次の枝分かれ点までの構成原子数が3以下である炭化水素系基。
- c) トリフロロメチル、ペンタフロロエチル、ヘptaフロロ-n-プロピル、あるいはa)の炭化水素基の水素の一部ないし全部がフッ素に置き換わった基より選ばれるフッ素系炭化水素基。
- d) ヒドロキシ基を含まず、構成原子数、枝分かれの数がb)と同様であるシロキサン系炭化水素基。

特許請求の範囲

一般式(1)で示されるポリフォーマートを、水と混和しない有機溶剤の2:1-3:1の濃度の溶液とし、それを清浄な水平面上に静かに展開して有機溶剤を蒸発させて表面圧1 dyne/cm以下の気体膜を形成させ、それに水平面方向に圧力を加えて表面圧10-30 dyne/cmに制御して得られる単分子固体膜を前記使えき法または水平付着法により導電性または半導体基板上に累積してなる高分子膜上に、導電性ないし半導体電極を設置してなる高分子膜電気素子。



但し式(1)において、Rは、次のa)-d)のいずれかより選ばれる基である。

a) 炭素数3以上30以下の枝分かれ炭化水素基であり、フォーマレートエステルから数えたとき3つ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.